

Bibliographic Information

Partially vulcanized butyl rubber compositions. Kawasaki, Shigeki; Kato, Masashi; Nakagami, Junji. (Erasuto Mitsukusu Kk, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1994), 6 pp. CODEN: JKXXAF JP 06107738 A2 19940419 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 91-238993 19910827. CAN 121:59493 AN 1994:459493 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 06107738	A2	19940419	JP 1991-238993	19910827

Priority Application

JP 1991-238993	19910827
----------------	----------

Abstract

The compns. giving heat-resistant vulcanizates with low compression set are obtained by applying shear stress on mixts. of Bu rubbers 100, vinyl arom. compds. 0.01-30, and org. peroxides 0.01-10 parts. Thus, JSR Butyl 365 100, divinylbenzene 5, and Perkadox 14 0.3 part were kneaded at 170-180° to obtain partially vulcanized rubber, which was blended with stearic acid 1, ZnO 5, carbon black 50, talc 70, an antioxidant 1, S 1.5, and accelerators 1.5 parts, press vulcanized, and post-vulcanized to give a test piece showing tensile strength 64 kg/cm², elongation 410%, and hardness 75, initially, and 64, 330, and 79, resp., after 100 h at 110°.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107738

(43) 公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/08	MQG	7142-4 J		
C 0 8 J 3/24	C E S	9268-4 F		
C 0 8 K 5/14	K E S	7242-4 J		
C 0 8 L 23/22	L C Z	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-238993	(71) 出願人	390019219 株式会社エラストミックス 東京都中央区日本橋小網町18番3号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月27日	(72) 発明者	川▲崎▼ 茂樹 東京都千代田区神田小川町3丁目2番1号 日合ゴム加工株式会社内
		(72) 発明者	加藤 雅司 東京都千代田区神田小川町3丁目2番1号 日合ゴム加工株式会社内
		(72) 発明者	中上 潤司 東京都千代田区神田小川町3丁目2番1号 日合ゴム加工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 部分架橋ブチルゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた常態物性、耐熱性および低圧縮永久歪性を有する加硫製品を得ることができる部分架橋ブチルゴム組成物を提供することにある。

【構成】 本発明の部分架橋ブチルゴム組成物は、ブチルゴム100重量部に、ビニル芳香族化合物0.01～30重量部と有機過酸化物0.01～10重量部を添加し、この配合系に機械的剪断力を作用させながら、ブチルゴムを部分的に架橋させて得られることを特徴とする。また、ブチルゴムの加硫剤が含有されていることが好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブチルゴム100重量部に、ビニル芳香族化合物0.01～30重量部と有機過酸化物0.01～10重量部を添加し、

この配合系に機械的剪断力を作用させながら、ブチルゴムを部分的に架橋させて得られることを特徴とする部分架橋ブチルゴム組成物。

【請求項2】 ブチルゴムの加硫剤が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の部分架橋ブチルゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はブチルゴム組成物に関し、更に詳細には、優れた耐熱性および低圧縮永久歪性を有する加硫製品を提供することができる部分架橋ブチルゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ブチルゴムは不飽和度が低く化学的に安定したゴムであり、また、耐候性に優れ、気体透過性が小さいなどの特性を有している。このため、接着剤、粘着剤、シーラ材、コーク材などの基材として好適に用いられている。

【0003】 斯かるブチルゴムの加硫は、イオウ、キノンオキシム、変性フェノール樹脂、有機過酸化物などの通常の加硫剤を用いて行われる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の加硫手段によって加硫されたブチルゴムは、耐熱性が不十分であり、圧縮永久歪が大きい、という問題点を有する。また、化学的に不活性である反面、加硫が遅く加硫時間が長いという欠点を有する。更に、有機過酸化物よりなる加硫剤を用いて加硫を行うと、主鎖の分解反応（イソプレン構造の一部分解反応）が優先し、満足できる加硫物は得られない。

【0005】 本発明は、以上のような事情に基いてなされたものであって、その目的は、優れた常態物性、耐熱性および低圧縮永久歪性を有する加硫製品を得ることができる部分架橋ブチルゴム組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の部分架橋ブチルゴム組成物は、ブチルゴム100重量部に、ビニル芳香族化合物0.01～30重量部と有機過酸化物0.01～10重量部を添加し、この配合系に機械的剪断力を作用させながら、ブチルゴムを部分的に架橋させて得られることを特徴とする。

【0007】 また、ブチルゴムの加硫剤が含有されていることが好ましい。

【0008】 本発明の部分架橋ブチルゴム組成物を構成するブチルゴム（IIR）は、イソプレンと少量のイ

2

ソプレンを共重合させて得られる不飽和度の低いゴムである。また、本発明を構成するブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴム（CIIR）や臭素化ブチルゴム（BIIR）などのハロゲン化ブチルゴムも含まれる。

【0009】 ビニル芳香族化合物は、ブチルゴムを部分的に架橋させる際の架橋助剤として添加されるものであり、斯かるビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどを挙げるができる。これらの化合物のうち、ジビニルベンゼンが好ましい。これらのビニル芳香族化合物は、単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。ビニル芳香族化合物の添加量は、原料ゴムであるブチルゴム100重量部に対して、0.01～30重量部とされ、好ましくは0.5～10重量部とされる。

【0010】 有機過酸化物は、ブチルゴムを部分的に架橋させる際の架橋剤として添加されるものであり、斯かる有機過酸化物としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 α,α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-*p*-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイドなどを挙げることができ、これらのうち、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 α,α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-*p*-ジイソプロピルベンゼンが好ましい。有機過酸化物の添加量は、原料ゴムであるブチルゴム100重量部に対して、0.01～10重量部とされ、好ましくは0.1～5重量部とされる。有機過酸化物の添加量が0.01重量部未満であると、部分架橋ブチルゴム組成物におけるブチルゴム成分の架橋密度が低くなり、一方10重量部を超えると、架橋反応以外にブチルゴムの主鎖の分解反応が部分的に生じ、部分架橋ブチルゴム組成物を更に加硫して得られる加硫物の機械的強度が低下し、圧縮永久歪が大きくなる。

【0011】 本発明の組成物におけるブチルゴムは、上記の架橋剤および架橋助剤によって部分的に架橋されているものであり、ブチルゴムの架橋度は5～90%とされ、好ましくは10～80%とされる。架橋度が5%未満では、部分架橋ブチルゴム組成物を更に加硫して得られる加硫物の機械的強度が低下し、また圧縮永久歪が大

きくなる。一方80%を超えると、部分架橋ブチルゴム組成物と他の配合剤を混練する際において加工性が著しく低下する。

【0012】ビニル芳香族化合物および有機過酸化物を添加し混練する方法としては特に制限はなく、両者を同時にブチルゴムに添加して混練してもよく、あるいは予めブチルゴムとビニル芳香族化合物を混練した後、有機過酸化物を添加して混練してもよい。

【0013】混練操作においては、公知の混練装置、例えばバンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、インターナルミキサー、ブラベンダープラストグラフ、ミキシングロールなどを、単独であるいはこれらを組み合わせて利用することができる。

【0014】混練温度は50~220℃とされ、好ましくは100~200℃とされる。混練温度が50℃未満であると、ブチルゴムを部分的に架橋させるまでに長時間を要し、製造コストの点から好ましくない。一方、混練温度が200℃を超えるとブチルゴムが劣化する傾向にある。なお、有機過酸化物を添加する際の混練温度は、通常10~180℃とされ、好ましくは20~150℃とされる。

【0015】本発明の組成物は、ブチルゴム、ビニル芳香族化合物および有機過酸化物からなる配合系の混練操作中に、すなわち、この配合系に機械的剪断力を作用させながら、ブチルゴムを部分的に架橋させることにより製造される。混練操作時に、ブチルゴムを部分的に架橋させることにより、ブチルゴムの架橋分布が均一なものとなる。これは、混練時の機械的剪断力によって、コンパウンド中に架橋ゲルが均一に分散されるからである。

【0016】なお、本発明の部分架橋ブチルゴム組成物には、通常使用される各種の配合剤、例えば補強充填剤、増量剤、分散助剤、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤などが含有されていてもよい。これらの配合剤は、部分架橋ブチルゴム組成物を製造する過程（ブチルゴムが架橋されていない状態）において添加されたものであってもよく、製造された部分架橋ブチルゴム組成物（ブチルゴムが部分的に架橋された状態）に添加されたものであってもよい。

【0017】ここに、補強充填剤および増量剤としては、例えばカーボンブラック、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、石英微粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスベスト、グラファイト、ウォラストナイト、二硫化アスベスト、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤などを挙げることができる。分散助剤としては、例えば高級脂肪酸およびその金属アミン塩；可塑剤としては、例えばフタル酸誘導体、

アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体；軟化剤としては、例えば潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム；老化防止剤としては、例えばフェニレンジアミン類、フォスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩類、ヒンダードアミン類を挙げることができる。

【0018】本発明の部分架橋ブチルゴム組成物には、更に、ブチルゴムの加硫剤が含有されていることが好ましい。斯かる加硫剤としては、例えばイオウもしくはその誘導体、有機過酸化物、変性フェノール樹脂などの樹脂加硫剤、キノイド系加硫剤などを挙げることができる。また、必要に応じて加硫促進剤、加硫助剤、促進助剤、加硫遅延剤などが併用されていてもよい。なお、ブチルゴムの加硫剤の添加は、ブチルゴム、ビニル芳香族化合物および有機過酸化物からなる配合系の混練操作後、すなわち、ブチルゴムが部分的に架橋された後に行われる。加硫剤の混練操作においては、ミキシングロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどの公知の混練装置を利用することができる。加硫剤が含有されている部分架橋ブチルゴム組成物を加硫処理することにより、ブチルゴムの未反応の架橋点が反応し、ブチルゴムの加硫製品を得ることができる。ここに、加硫条件としては、20~200kg/cm²の加圧下において80~200℃で数分間~3時間の一次加硫を行った後、更に必要に応じて80~200℃で1~4時間の二次加硫を行う。このようにして得られたブチルゴムの加硫製品は、未加硫のブチルゴム組成物を直接加硫して得られる加硫製品に比べて、耐熱性に優れ、圧縮永久歪が小さいものとなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、不溶解分量および加流物性の測定は下記の方法に拠って行った。

① 不溶解分量の測定

部分架橋ブチルゴム組成物500mgを一辺の長さが1mm以下になるように裁断し、これをシクロヘキサン100ml中に浸漬し、30℃の恒温槽内で48時間静置した。次いで、100メッシュのステンレス製金網で濾過し、濾別された不溶解分を105℃で1時間真空乾燥した後秤量した。この不溶解分の重量を原料ゴム重量(500mg)で除した値を不溶解分量(重量%)とした。

② 初期物性、老化試験、圧縮永久歪試験はJISK6301に準拠し、表2に示す条件で評価した。

【0020】＜実施例1~9＞表1に示した配合処方に従って、ブチルゴム「JSRブチル#365」（日本合成ゴム社製）およびジビニルベンゼン（ビニル芳香族化合物）を順次、ゴムミキサー「DS10-30MWB-

5

S型ニーダー（森山製作所社製：50rpm）に投入し混練を開始した。ここに配合系の温度は50～150℃とした。配合系が均一な状態になった時点で α 、 α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-*p*-ジイソプロピルベンゼン「パーカドックス14」（化薬ヌーリー社製：有機過酸化物）を加えて混練を継続し、配合系の温度を170～180℃に昇温させることにより、機械的剪断力を作用させながらブチルゴムの架橋を行った。次いで、ステアリン酸、酸化亜鉛、SRFカーボン「旭#50」、タルク「タルクSW」（浅田製粉社製）および老

化防止剤「ノンフレックスRD」（精工化学社製）を添加して再び均一な状態になった後、ゴムミキサーから取り出し、本発明の部分架橋ブチルゴム組成物を得た。
【0021】次いで、得られたシート状の部分架橋ブチルゴム組成物をミキシングロールに巻付け、表1に示すブチルゴムの加硫剤などの配合薬品（実施例1～3：イオウ「サルファックスA」（鶴見化学社製）および混合促進剤「ノクセラーEP-20」（大内新興化学社製）、実施例4～6：*p*、*p'*-ベンゾイルキノンジオキシム「バルノックDGM」（大内新興化学社製）およびジベンゾチアゾイルジサルファイド「ノクセラーDM」（大内新興化学社製）、実施例7～9：アルキルフェノール樹脂「ヒタノール2501」（日立化成社製））を添加して混練を行い、配合薬品が添加含有される部分架橋ブチルゴム組成物を得た。

【0022】この部分架橋ブチルゴム組成物の一部をサンプリングして不溶解分量を測定した。結果を表2に示す。さらに、部分架橋ブチルゴム組成物の各々につい

6

て、プレスにより一次加硫（加硫条件：160℃×40分（実施例1～3）、160℃×30分（実施例4～6）、190℃×30分（実施例7～9））を行い、更にオープンで160℃×2時間の二次加硫を行って加硫物のテストピースを作製した。このようにして得られたテストピース（実施例1～9）の各々を用いて加硫物性を測定した。結果を併せて表2に示す。

【0023】＜比較例1＞ビニル芳香族化合物を用いなかったこと以外は実施例2と同様にしてブチルゴム組成物を得た。このブチルゴム組成物の一部をサンプリングして不溶解分量を測定した。結果を表2に示す。次いで実施例2と同様にしてイオウおよび混合促進剤を添加し混練を行った。さらに、このブチルゴム組成物のプレス加硫を行ったところ、コンパウンドが半液化化して、テストピースを作製することはできなかった。これは、ビニル芳香族化合物（ジビニルベンゼン）を用いなかったため、混練時において、ブチルゴムの主鎖の分解反応が架橋反応に優先し、架橋点が失われたからであると考えられる。

【0024】＜比較例2～4＞ビニル芳香族化合物および有機過酸化物を用いなかったこと以外は実施例1、4、7と同様にしてブチルゴム組成物を得た。得られたブチルゴム組成物を、実施例と同様の条件で加硫を行ってテストピースを作製し、各々の加硫物性を測定した。結果を表2に示す。

【0025】

【表1】

7

8

(単位:重量部)

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	
ブチルゴム ジビニルベンゼン α, α' -ビス(1-ブチルパーオキ シ)-p-ジイソプロピルベンゼン	100 5 0.3	100 5 0.5	100 5 0.7	100 5 0.3	100 5 0.5	100 5 0.7	100 5 0.3	100 5 0.5	100 5 0.7	100 — 0.5	100 — —	100 — —	100 — —	
ステアリン酸 酸化亜鉛 SRFカーボン タルク 老化防止剤	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	1 5 50 70 1	
イオウ 混合促進剤 D, p'-ベンゾイルキノジオキシム ジベンゾチアゾイルジサルファイド アルキルフェノール樹脂	1.5 1.5 — — —	1.5 1.5 — — —	1.5 1.5 — — —	— — 3 3 —	— — 3 3 —	— — 3 3 —	— — — — 10	— — — — 10	— — — — 10	— — — — 10	1.5 1.5 — — —	1.5 1.5 — — —	— — 3 3 —	— — — — 10

[0026]

40 [表2]

		不溶解分 (重量%)	初期物性			加熱老化後*(1)			圧縮 永久歪 (%) *(2)
			引張強さ (kg/cm ²)	伸 び (%)	硬 度 JIS-A	引張強さ (kg/cm ²)	伸 び (%)	硬 度 JIS-A	
実 施 例	1	21.5	84	410	75	64	330	79	46.3
	2	35.1	69	420	74	68	350	76	42.9
	3	10.9	56	370	75	57	310	77	50.1
	4	22.8	43	290	76	48	270	75	71.4
	5	34.8	45	280	75	46	240	74	68.2
	6	11.2	30	210	72	34	190	68	74.3
	7	22.1	62	360	82	62	320	82	21.2
	8	35.0	70	270	85	71	250	86	19.5
	9	11.4	52	290	80	53	260	83	23.8
比 較 例	1	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	60	560	71	50	450	72	68.3
	3	—	40	280	73	32	180	73	75.6
	4	—	55	400	78	50	280	76	23.1

* (1) 加熱条件：空気加熱劣化（110℃×100時間）

* (2) 加熱条件：100℃×70時間

【0027】

【発明の効果】本発明の部分架橋ブチルゴム組成物を加硫することにより、優れた常態物性、耐熱性および低圧

縮永久歪性を有する加硫製品を得ることができ、斯かる

加硫製品は、一般工業、電気、化学分野などへの利用が可能である。